

**Forming impact-resisting styrene resin moulding with good surface appearance -  
comprises melting compsn. containing styrene polymer having syndiotactic  
stereospecificity, elastomer containing segment miscible with amorphous phase of styrene  
polymer, etc..**

Patent Number JP 09052959 A 25 February, 1997

**Abstract**

JP 09052959 A UPAB: 2 May, 1997

The method comprises (i) melting a polystyrene resin composition containing 100 pts.weight of a mixture of (A) 99-30 weight% styrene polymer having syndiotactic stereospecificity and (B) 1-70 weight% elastomer(s) containing a segment miscible with the amorphous phase part of component (A) and (C) 0.1-100 pts.weight polyphenylene ether polymer at 270-370 deg. C; and (ii) moulding it by using a mould having a mould cavity coated with a heat insulating material of not more than 0.01 cal./cm.sec. deg. C thermal conductivity at 20 deg. C while maintaining the wall temperature of the mould cavity at 20-150 deg. C.

ADVANTAGE - Polystyrene resin mouldings having good mechanical characteristics (e.g. impact resistance and rigidity), heat resistance, chemical resistance and surface appearance can be obtained with high moulding efficiency (i.e. low mould temperature and short cooling time). Dwg.0/0

**Assignee(s)**

(ASAH) ASAHI KASEI KOGYO KK

**Application Information**

JP 1995-205744 11 August, 1995

**Priority Information**

JP 1995-205744 11 August, 1995

**Patent Information**

Number	Kind	Date	Application	Date
JP 09052959	A	25 February, 1997	JP 1995-205744	11 August, 1995

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】

公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】

特開平 9 - 5 2 9 5 9

(43) 【公開日】

平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 2 月 2 5 日

## Public Availability

(43) 【公開日】

平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 2 月 2 5 日

## Technical

(54) 【発明の名称】

衝撃性スチレン系樹脂成形品の成形方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 5/00 CET

B29C 45/00

45/73

C08L 25/02 LED

【FI】

C08J 5/00 CET

B29C 45/00 9543-4F

45/73 7639-4F

C08L 25/02 LED

【請求項の数】

3

【出願形態】

O L

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Patent No. 09-52959

(43) [Publication Date]

1997/02/25

(43) [Publication Date]

1997/02/25

(54) [Title of Invention]

MOLDING METHOD FOR IMPACT RESISTANT  
STYRENE RESIN COMPOSITION ARTICLES

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08J 5/00 CET

B29C 45/00

45/73

C08L 25/02 LED

[FI]

C08J 5/00 CET

B29C 45/00 954 3- 4F

45/737639 - 4 F

C08L 25/02 LED

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

OL

## 【全頁数】

10

[Number of Pages in Document]

10

## Filing

## 【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

## (21) 【出願番号】

特願平 7 - 2 0 5 7 4 4

(21) [Application Number]

Patent Application No. 07-205744

## (22) 【出願日】

平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 8 月 1 1 日

(22) [Application Date]

1995/08/11

## Parties

## Applicants

## (71) 【出願人】

## 【識別番号】

0 0 0 0 0 0 3 3

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000000033

## 【氏名又は名称】

旭化成工業株式会社

[Name]

ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.

## 【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

[Address]

Osaka Prefecture, Osaka City, Kita-ku Dojimahama 1-2-6

## Inventors

## (72) 【発明者】

## 【氏名】

藤林 房樹

(72) [Inventor]

[Name]

Fujibayashi Fusaki

## 【住所又は居所】

岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成工業株式会社内

[Address]

Okayama prefecture, Kurashiki City, Ushio-dori 3-13-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

## Abstract

## (57) 【要約】

## 【解決手段】

(A) シンジオタクティックな立体規則性を有するスチレン系重合体 99~30 重量%、(B) 分子鎖の一部が(A)成分の非晶相部分に相溶するセグメントからなる一種類以上のエラストマー 1~70 重量%からなる 100 重量部に対して、(C) ポリフェニレンエーテル系重合体を

(57) [Abstract]

[Means to Solve the Problems]

The molding method for resin composition articles is characterized by comprising polystyrene resin composition blended with 0.1 to 100 parts by weight (C) polyphenylene ether polymer with respect to 100 parts by weight comprising (A) 99 to 30% by weight styrene polymer having syndiotactic stereoregularity, (B) 1~70% by weight at least one kind of

0.1~100 重量部配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を 270~370 deg C に熔融し、20 deg C における熱伝導率が 0.01cal/cm<sup>2</sup> sec deg C 以下である断熱材料が被覆された型キャビティの壁温度を 20~150 deg C とし、該型キャビティを有する金型を用いて成形することの特徴とする樹脂成形品の成形方法である。

#### 【効果】

従来の成形方法に比較して成形効率を低下することなく、耐熱性、耐薬品性および表面外観の優れた成形品を得ることができる。

#### Claims

##### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項 1】

(A)シンジオタクティックな立体規則性を有するスチレン系重合体 99~30 重量%、(B)分子鎖の一部が(A)成分の非晶相部分に相溶するセグメントからなる一種類以上のエラストマー1~70 重量%からなる 100 重量部に対して、(C)ポリフェニレンエーテル系重合体を 0.1~100 重量部配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を 270~370 deg C に熔融し、20 deg C における熱伝導率が 0.01cal/cm<sup>2</sup> sec deg C 以下である断熱材料が被覆された型キャビティの壁温度を 20~150 deg C とし、該型キャビティを有する金型を用いて成形することの特徴とする樹脂成形品の成形方法。

##### 【請求項 2】

ポリスチレン系樹脂組成物が、(A)シンジオタクティックな立体規則性を有するスチレン系重合体 99~30 重量%、(B)分子鎖の一部が(A)成分の非晶相部分に相溶するセグメントからなる一種類以上のエラストマー1~70 重量%からなる 100 重量部に対して、(C)ポリフェニレンエーテル系重合体を 0.1~100 重量部、(D)無機充填剤を 1~350 重量部配合してなるポリスチレン系樹脂組成物である請求項 1 に記載の成形方法。

##### 【請求項 3】

成形方法が射出成形であることを特徴とする請求項 1、2 記載のポリスチレン系樹脂組成物の成形方法。

elastomer that consists of segment where a part of molecular chain is soluble in amorphous part of component (A). The resin composition is melted at 270 to 370<sup>0</sup>C, and is molded using metal mold having cavity where the wall temperature of the cavity coated with insulating material having thermal conductivity less than 0.01 cal/cm<sup>2</sup>.sec.deg at 20<sup>0</sup>C, is 20 to 150<sup>0</sup>C.

#### [Result(s)]

The molded articles excelling in heat resistance, chemical resistance, and surface appearance can be obtained without affecting molding efficiency as compared to conventional molding method.

#### [Claim(s)]

##### [Claim 1]

The molding method for resin composition articles is characterized by comprising polystyrene resin composition blended with (C) 0.1 to 100 parts by weight polyphenylene ether polymer with respect to 100 parts by weight comprising (A) 99 to 30% by weight styrene polymer having syndiotactic stereoregularity, (B) 1~70% by weight at least one kind of elastomer that consists of segment where a part of molecular chain is soluble in amorphous part of component (A). The resin composition is melted at 270 to 370<sup>0</sup>C, and is molded using metal mold having cavity where the wall temperature of the cavity coated with insulating material having thermal conductivity less than 0.01 cal/cm<sup>2</sup>.sec.deg at 20<sup>0</sup>C, is 20 to 150<sup>0</sup>C.

##### [Claim 2]

The molding method mentioned in claim 1, wherein polystyrene resin composition is blended with (C) 0.1 to 100 parts by weight polyphenylene ether polymer, (D) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight comprising (A) 99 to 30% by weight styrene polymer having syndiotactic stereoregularity, (B) 1~70% by weight at least one kind of elastomer that consists of segment where a part of molecular chain is soluble in amorphous part of component (A).

##### [Claim 3]

The molding method for polystyrene resin composition mentioned in claims 1 and 2 is injection molding.

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、耐薬品性の改良された耐衝撃性ポリスチレン系樹脂成形品の成形方法に関する。

さらに詳しくは、耐衝撃性、剛性などの力学的特性の優れたシンジオタクティックポリスチレン系樹脂組成物の成形効率を低下することなく、耐熱性、耐薬品性および表面外観の優れた成形品を得るための成形方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

従来からラジカル重合法により製造されるスチレン系重合体は、立体構造がアタクティックであるため、非晶性樹脂であり、耐熱性、耐薬品性に劣るという欠点があった。

この欠点を克服するため、立体構造がシンジオタクティックな規則性であるスチレン系重合体が開発され、さらにこのスチレン系重合体に他の成分を配合した組成物が提案された(特開昭 62-104818 号公報、同 62-257948 号公報、同 62-257950 号公報)。

【0003】

しかしながら、これらのシンジオタクティックポリスチレン系重合体あるいはその組成物には、大別して二種類の欠点が存在している。

一つは、シンジオタクティックポリスチレン系重合体の結晶化が遅いことである。

つまり、結晶性であるシンジオタクティックポリスチレン系重合体は、アタクティックポリスチレン系重合体組成物に比べて耐熱性、耐薬品性に優れるという特性を有するが、これらの特性はシンジオタクティックポリスチレン系重合体が十分に結晶化してはじめて発現されるものであり、結晶化が十分でなかったり、非晶質状態で固化した成形品ではせっかくの耐熱性、耐薬品性が損なわれてしまう。

シンジオタクティックポリスチレン系重合体のガラス転移温度(Tg)は約 100 deg C であり、

## [Description of the Invention]

[0001]

## [Technical Field of Invention]

The invention relates to the molding method for impact resistant polystyrene resin composition articles with improved chemical resistance.

Furthermore, it relates to the molding method to obtain molded articles excelling in heat resistance, chemical resistance, and surface appearance without affecting molding efficiency of syndiotactic polystyrene resin composition with outstanding mechanical properties, such as impact resistance, rigidity, etc.

[0002]

## [Prior Art]

Styrene polymer prepared by conventional radical polymerization method is amorphous resin because its three-dimensional structure is atactic, and has weak heat resistance and chemical resistance.

In order to overcome this shortcoming, styrene polymer where three-dimensional structure is syndiotactic stereoregular was developed. Furthermore, the composition in which styrene polymer was blended with other components was proposed (Kokai no. JP62-104818, JP62-257948, JP62-257950).

[0003]

But, two types of shortcomings exist in these syndiotactic polystyrene polymer or composition.

Firstly, the crystallization of syndiotactic polystyrene polymer is slow.

In other words, crystalline syndiotactic polystyrene polymer excels in heat resistance, chemical resistance, etc. as compared to atactic polystyrene polymer composition. But, these characteristics were discovered first when syndiotactic polystyrene polymer was crystallized, and crystallization was unsatisfactory. When molded articles are solidified in amorphous state, the heat resistance and chemical resistance are affected.

The glass transition temperature (Tg) of syndiotactic polystyrene polymer was approximately 100°C. In order to

シンジオタクティックポリスチレン系重合体を成形時に結晶化させるためには、高い成形温度と長い冷却時間を必要とし、アタクティックポリスチレン系重合体あるいはその組成物の成形に比較して成形効率が低くなってしまふ。

逆に、成形温度を低くしたり、成形時間を短くし、アタクティックポリスチレン系重合体あるいはその組成物の成形と同等の成形効率にしようとする、成形品の結晶化が不十分となり、成形品の耐熱性、耐薬品性を損なってしまう。

成形効率と耐熱性、耐薬品性を両立させることは困難であった。

【0004】

二つ目の欠点は、耐衝撃性が劣ることである。

これを改善するために、多くの試みがなされた。

結晶化速度を改善し優れた特性の成形品を得るために、シンジオタクティックポリスチレン系重合体に無機化合物を配合した組成物(特開平 1-108244 号公報)、シンジオタクティックポリスチレン系重合体にイオン性炭化水素共重合体の金属塩を配合した組成物(特開平 1-182347 号公報)、シンジオタクティックポリスチレン系重合体に結晶核剤を配合した組成物(特開平 1-201350 号公報)、シンジオタクティックポリスチレン系重合体に結晶核剤および結晶化促進剤を配合した組成物(特開平 2-202939 号公報)などが提案されている。

しかしながら、これらの技術によっても成形効率を低くせずに得られる成形品の結晶化がまだ不十分であるとともに成形品の外観がやや悪いなど、総合的な解決策とはならず改善の余地が残されている。

【0005】

耐衝撃性、剛性などの力学的特性のバランスを改善する目的で2種類あるいは3種類以上の他の成分を配合した組成物が提案されている(例えば、特開平 1-182344 号公報、同 1-182350 号公報、同 2-64140 号公報、特開平 5-247292 号公報、特開平 6-93153 号公報、特開平 6-256607 号公報など)。

crystallize syndiotactic polystyrene polymer during molding, high molding temperature and long cooling time was required, and molding efficiency became low as compared to atactic polystyrene polymer or composition.

On the other hand, if molding temperature was lowered down, molding time was decreased, or molding efficiency was made equivalent to atactic polystyrene polymer or composition, the crystallization of molded article was unsatisfactory, and heat resistance and chemical resistance of the molded articles were also affected.

Achieving, molding efficiency and heat resistance, chemical resistance was difficult.

[0004]

The second drawback was weak impact resistance.

Various attempts were made in order to improve it.

In order to obtain molded article with improved crystallization rate, the resin composition in which syndiotactic polystyrene polymer is blended with inorganic compound (Kokai no. JP01-108244), resin composition in which syndiotactic polystyrene polymer is blended with metallic salts of ionic hydrocarbon copolymer (kokai no. JP01-182347), resin composition in which syndiotactic polystyrene polymer is blended with crystal nucleating agent (kokai no. JP01-201350), resin composition in which syndiotactic polystyrene polymer is blended with crystal nucleating agent and crystallized accelerator (kokai no. 02-202939) were suggested.

But, even with this technology, without making molding efficiency low the crystallization of molded article was unsatisfactory and also appearance of molded article was bad, but there was some scope of improvement.

[0005]

From the objective of improving the balance between mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, etc., the composition blended with atleast two kinds or three kinds of other components is suggested (Patent application no. JP01-182344, JP01-182350, JP02-64140, JP05-247292, JP06-93153, JP06-256607).

これらの提案によると、耐衝撃性、剛性などの力学的特性のバランスは確かに改善されるが、耐衝撃性を付与する目的で、シンジオタクティックポリスチレン系重合体に分散性の良い、分子鎖の一部がシンジオタクティックポリスチレン系重合体の非晶相部分に相溶するセグメントからなる一種類以上のエラストマーを配合している点、さらに分散性を改善するためにポリフェニレンエーテル系重合体を配合している点に問題があった。

つまり、上述のエラストマーやポリフェニレンエーテル系重合体をシンジオタクティックポリスチレン系重合体に配合すると、組成物を熔融状態から成形するときに、シンジオタクティックポリスチレン系重合体の結晶化がこれらによって阻害されるため、結晶化しにくくなるのである。

従って、この組成物を成形して耐熱性、耐薬品性の優れた成形品を得るためには、高い成形温度と長い冷却時間を必要とし、アタクティックポリスチレン系重合体あるいはその組成物の成形に比較して成形効率が低くなってしまふ。

逆に、成形温度を低くしたり、成形時間を短くし、アタクティックポリスチレン系重合体あるいはその組成物の成形と同等の成形効率にしようとする、成形品の結晶化が不十分となり、成形品の耐熱性、耐薬品性を損なってしまう。

【0006】

つまり、これまで提案されてきた方法によっては、成形の効率を低下することなく、耐衝撃性、剛性などの力学的特性の優れたシンジオタクティックポリスチレン系樹脂成形品を成形し、なおかつ耐熱性、耐薬品性および表面外観の優れた成形品を得ることは困難なのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、成形効率が良く(低い金型温度と短い冷却時間を意味する。)、耐衝撃性、剛性等の力学的特性に優れ、かつ耐熱性、耐薬品性および表面外観に優れたポリスチレン系樹脂成形品を得るための成形方法を提案することである。

According to these suggestions, the balance between mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, etc. was improved. But, in order to provide impact resistance, the blending of at least one kind of elastomer comprising segment whose part of molecular chain was soluble in amorphous part of syndiotactic polystyrene polymer, and further blending with polyphenylene ether to improve dispersibility, was a problem.

In other words, when above-mentioned elastomer or polyphenylene ether polymer is blended with syndiotactic polystyrene polymer, the crystallization becomes difficult when molded in molten state, since it inhibits the crystallization of syndiotactic polystyrene polymer.

Therefore, in order to obtain molded articles with outstanding heat resistance, chemical resistance, high molding temperature and long cooling time is essential, and the molding efficiency becomes low as compared to atactic polystyrene polymer or composition.

On the other hand, if molding temperature was lowered, molding time was decreased, or molding efficiency was made equivalent to atactic polystyrene polymer or composition, the crystallization of molded article was unsatisfactory, and heat resistance and chemical resistance of the molded articles were also affected.

[0006]

In other words, according to the suggested methods, syndiotactic polystyrene resin composition articles with outstanding impact resistance, rigidity can be molded without affecting the molding efficiency, but the molded articles excelling in heat resistance, chemical resistance, and appearance were not possible.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

The invention proposed the molding method for polystyrene molded articles with good molding efficiency (low tool temperature and short cooling time), outstanding mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, etc., and molded articles excelling in heat resistance, chemical resistance, and appearance.

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、(A)シンジオタクティックな立体規則性を有するスチレン系重合体 99~30 重量%、(B)分子鎖の一部が(A)成分の非晶相部分に相溶するセグメントからなる一種類以上のエラストマー 1~70 重量%からなる 100 重量部に対して、(C)ポリフェニレンエーテル系重合体を 0.1~100 重量部配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を 270~370 deg C に熔融し、20 deg C における熱伝導率が 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec·deg C 以下である断熱材料が被覆された型キャビティの壁温度を 20~150 deg C とし、該型キャビティを有する金型を用いて成形することを特徴とする樹脂成形品の成形方法である。

【0009】

本発明に用いる(A)シンジオタクティックな立体規則性を有するスチレン系重合体(以下シンジオタクティックスチレン系樹脂と称す)は、炭素-炭素結合から形成される主鎖に対してフェニル基あるいは置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(<sup>13</sup>C-NMR 法)により定量される。

<sup>13</sup>C-NMR 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば 2 個の場合はダイアッド、3 個の場合はトリアッド、5 個の場合はペンタッドによって示すことができる。

【0010】

本発明に用いるシンジオタクティックスチレン系樹脂としては、ラセミペンタッドで 50% 以上が好ましく、さらに 80% 以上好ましく、特に 90% 以上のシンジオタクティシティーが好ましい。

本発明に用いるシンジオタクティックスチレン系樹脂は、下記一般式(I)

【0011】

【化 1】

[0008]

[Means to Solve the Problems]

In other words, the molding method for resin composition articles is characterized by comprising polystyrene resin composition blended with (C) 0.1 to 100 parts by weight polyphenylene ether polymer with respect to 100 parts by weight comprising (A) 99 to 30% by weight styrene polymer having syndiotactic stereoregularity, (B) 1~70% by weight at least one kind of elastomer that consists of segment where a part of molecular chain is soluble in amorphous part of component (A). The resin composition is melted at 270 to 370°C, and is molded using metal mold having cavity where the wall temperature of the cavity coated with insulating material having thermal conductivity less than 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec·deg at 20°C, is 20 to 150°C.

[0009]

The syndiotactic stereoregular styrene polymer (A) used in the invention has three-dimensional structure where phenyl group or substituted phenyl groups are placed on the opposite side alternately in the molecular chain formed by carbon-carbon bond. The tacticity can be determined by nuclear magnetic resonance method (<sup>13</sup>C-NMR method) by isotopic carbon.

Nuclear Magnetic Resonance method(<sup>13</sup>C - NMR method) determines the existing ratio of constitutional block of successive units, such as diode in case of 2 units, triode when 3 units and pentad for 5 units.

[0010]

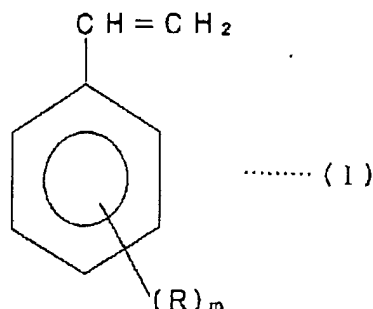
In the invention, it is desirable to use syndiotactic styrene resin having syndiotacticity at least 50% in case of racemic pentad, preferably at least 85%, and most preferred 90%.

Syndiotactic styrene resin used in the invention is a polymer comprising aromatic vinyl compound represented by the below mentioned general formula (I) or its hydrogenated polymer.

[0011]

[Chemical Formula 1]





## 【0012】

(式中、R は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子およびスズ原子のいずれか 1 種類以上を含む置換基を示し、m は 1~3 の整数を示す。但し、m が複数の時は、各 R は同一でも異なるものであっても良い。)で表される芳香族ビニル化合物からなる重合体あるいはこれらの重合体の水素化重合体である。

## 【0013】

ここで使用される好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン等があり、これらは 1 種または 2 種以上で使用される。

これらのうちさらに好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-フルオロスチレンである。

## 【0014】

このシンジオタクティックスチレン系樹脂は、重量平均分子量が 10,000 以上が好ましく、更に 50,000 以上が好ましい。

重量平均分子量が 10,000 未満では、得られる成形品の熱的性質、機械的性質が低下し好ましくない。

さらに、分子量分布についても広狭の制限はなく、様々のものを充当することができる。

このようなシンジオタクティックポリスチレンは、例えば、特開昭 63-268709 号公報に開示されている方法により製造することができる。

## [0012]

(Wherein, R is a substituted group having atleast one kind of hydrogen, halogen, or carbon atom, oxygen atom, nitrogen atom, sulfur atom, phosphorus atom, selenium atom, silicon atom and tin atom. m shows integer between 1 - 3. R may be same or differ.)

## [0013]

Aromatic vinyl compounds used in the invention are styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, methylstyrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, tertiary butyl styrene, phenyl styrene, vinyl styrene, chlorostyrene, bromostyrene, fluorostyrene, chloromethyl styrene, methoxy styrene, ethoxy styrene etc. These can be used independently or in combination.

The preferred aromatic vinyl compounds are styrene, p-methylstyrene, m-methylstyrene, p- tertiary butyl styrene, p-chlorostyrene, m-chlorostyrene, and p- fluorostyrene.

## [0014]

The weight average molecular weight of syndiotactic styrene resin is atleast 10,000, preferably atleast 50,000.

If weight average molecular weight is less than 10,000, the thermal and mechanical properties of the molded articles are affected, and hence not preferred.

Furthermore, there are no limitations regarding molecular weight distribution, it is possible to cover various things.

Such kind of syndiotactic polystyrene can be prepared by the method mentioned in patent application no. JP63-268709.

る。

すなわち不活性化炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下で、チタン化合物および水とトリアルキルアルミニウムとの縮合化合物であるアルモキサンを触媒として、スチレン系単量体を重合することによって製造することができる。

【0015】

また、シンジオタクティックポリスチレンは極性基を有する変性剤により変性されていてもかまわない。

極性基としては、例えば、酸ハイドライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアナ酸エステル、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エポキシ基等が挙げられる。

特に好ましい極性基は酸無水物とエポキシ基であり、酸無水物の中、無水マレイン酸基が好ましい。

【0016】

本発明に用いられる(B)分子鎖の全部あるいは一部が(A)成分の非晶相部分に相溶するセグメントからなる一種類以上のエラストマーは、スチレンブタジエン共重合体エラストマー(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体エラストマー(SBS)、一部あるいは全部のブタジエン部が水素化されたスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体エラストマー(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体エラストマー(SIR)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体エラストマー(SIS)、一部あるいは全部のブタジエン部が水素化されたスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体エラストマー(SEPS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体エラストマー(ABS ゴム)、アクリロニトリル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体エラストマー(AABS ゴム)、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-スチレン共重合体エラストマー(MAS ゴム)、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体エラストマー(MABS ゴム)などのスチレン系エラストマーなどが挙げられ、これらエラストマーの一種類あるいは二種類以上の組み合わせからなる。

これらのエラストマーの平均分子量は 10,000~1,000,000、好ましくは 30,000~500,000 である。

In other words, it can be prepared by polymerizing styrene monomer in the presence of inert hydrocarbon solvent or in the absence of solvent, and using catalyst aluminosilane which is a condensation compound of titanium compound and water and trialkyl aluminum.

[0015]

In addition, syndiotactic polystyrene can also be modified by a modifier having polar group.

The examples of polar group are acid hydride, carbonyl group, acid anhydride, acid amide, carboxylic acid ester, acid azide, sulfone group, nitrile group, cyano group, isocyanate ester, amino group, hydroxy group, imide group, thiol group, oxazoline group, epoxy group, etc.

Especially, desirable polar groups are acid anhydride and epoxy group, maleic anhydride group in acid anhydride.

[0016]

As for elastomer that consists of segment where the entire or a part of molecular chain is soluble in amorphous part of component (A), styrene butadiene copolymer elastomer (SBR), styrene-butadiene-styrene copolymer elastomer (SBS), styrene-butadiene-styrene block copolymer elastomer (SEBS) where partial or entire butadiene part is hydrolyzed, styrene-isoprene block copolymer elastomer (SIR), styrene-isoprene-styrene block copolymer elastomer (SIS), styrene-isoprene-styrene block copolymer elastomer (SEPS) where partial or entire butadiene part is hydrolyzed, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer elastomer (ABS rubber), acrylonitrile-alkyl acrylate-butadiene-styrene copolymer elastomer (AABS rubber), methyl methacrylate-alkyl acrylate-styrene copolymer elastomer (MAS rubber), methyl methacrylate-alkyl acrylate-butadiene-styrene copolymer elastomer (MABS rubber) or other styrenic elastomer, etc. These elastomers can be used independently or in combinations.

The average molecular weight of elastomer is 10,000 - 1,000,000, preferably 30,000~500,000.

である。

また、これらのエラストマーは極性基を有する変性剤により一部あるいは全部が変性されていてもかまわない。

さらに、これらエラストマーの中でもスチレンブタジエン共重合体エラストマー(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体エラストマー(SBS)、一部あるいは全部のブタジエン部が水素化されたスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体エラストマー(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体エラストマー(SIR)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体エラストマー(SIS)、一部あるいは全部のブタジエン部が水素化されたスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体エラストマー(SEPS)からの一種類あるいは二種類以上の組み合わせが好ましい。

#### 【0017】

これらは極性基を有する変性剤により変性されていてもかまわない。

極性基としては、例えば、酸ハイドライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアン酸エステル、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エポキシ基などが挙げられる。

特に好ましい極性基は酸無水物とエポキシ基であり、酸無水物の中、無水マレイン酸基が好ましい。

#### 【0018】

本発明に用いられる(C)ポリフェニレンエーテル系重合体は、次に示す一般式(II-a)あるいは(II-b)、

#### 【0019】

#### 【化2】

In addition, these elastomers can be partially or fully modified by a modifier having polar group.

Furthermore, amongst the all, styrene butadiene copolymer elastomer (SBR), styrene-butadiene-styrene copolymer elastomer (SBS), styrene-butadiene-styrene block copolymer elastomer (SEBS) where partial or entire butadiene part is hydrolyzed, styrene-isoprene block copolymer elastomer (SIR), styrene-isoprene-styrene block copolymer elastomer (SIS), styrene-isoprene-styrene block copolymer elastomer (SEPS) where partial or entire butadiene part is hydrolyzed, are preferred.

#### [0017]

In addition, they can be modified by a modifier having polar group.

The examples of polar group are acid hydride, carbonyl group, acid anhydride, acid amide, carboxylic acid ester, acid azide, sulfone group, nitrile group, cyano group, isocyanate ester, amino group, hydroxy group, imide group, thiol group, oxazoline group, epoxy group, etc.

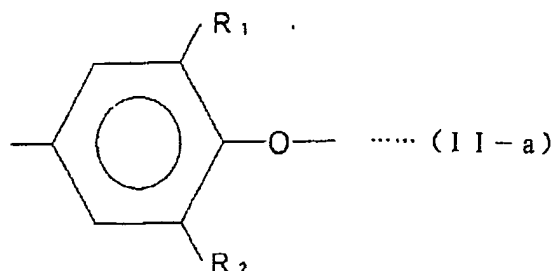
Specifically, the preferred polar groups are acid anhydride and epoxy group, and among acid anhydride, maleic anhydride group is preferred.

#### [0018]

Polyphenylene ether polymer used in the invention can have repeated units represented by the general formula (II-a) or (II-b), monomer comprising structural unit (II-a) or (II-b), or copolymer.

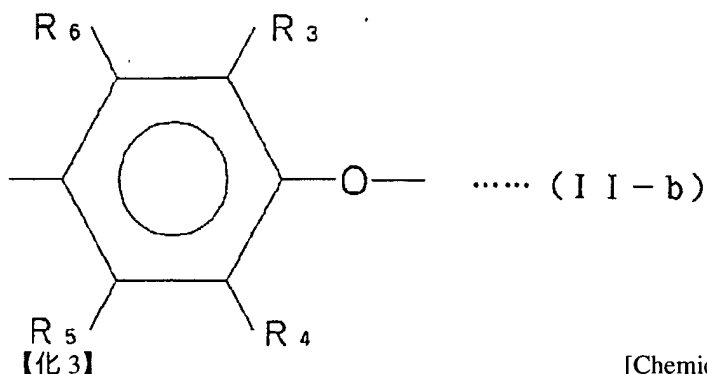
#### [0019]

#### [Chemical Formula 2]



【0020】

[0020]



[Chemical Formula 3]

【0021】

[0021]

(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  は炭素 1~4 のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、 $R_5, R_6$  は同時に水素ではない)を繰り返し単位とし、構成単位が一般式(II-a)あるいは(II-b)からなる単独重合体、あるいは共重合体を使用できる。

(Wherein,  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  may be alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, aryl group, halogen, hydrogen or residual group, e.g., monovalent hydrogen, etc..  $R_5, R_6$  cannot be hydrogen at the same time.

ポリフェニレンエーテル系重合体の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

The examples of homopolymer of polyphenylene ether polymer are poly (2,6 -dimethyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2-methyl-6-ethyl-1, 4- phenylene) ether, poly(2,6 -diethyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2-ethyl-6-n- propyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2,6-di-n- propyl-1, 4- phenylene)ether, poly (2 -methyl-6-n- butyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2-ethyl-6-isopropyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2 -methyl-6-chloroethyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2-methyl-6-hydroxyethyl-1, 4- phenylene)ether, poly(2-methyl-6-chloroethyl-1, 4- phenylene) ether or other homopolymers.

【0022】

ポリフェニレンエーテル共重合体の例としては、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

【0023】

また、ポリフェニレンエーテル系重合体中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル系重合体中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでも構わない。

少量共存させることが提案されているものの例としては、特願昭 63-12698 号公報及び特開昭 63-301222 号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。

また、ポリフェニレンエーテル系重合体の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。

さらに、例えば特開平 2-276823 号公報、特開昭 63-108059 号公報、特開昭 59-59724 号公報等に記載されている、炭素-炭素二重結合を持つ化合物により変性されたポリフェニレンエーテルも含む。

ポリフェニレンエーテル系重合体の分子量としては、数平均分子量で 1,000~100,000 の範囲が好ましく、さらに好ましい範囲は 6,000~60,000 である。

【0024】

また、ポリフェニレンエーテル系重合体は極性基を有する変性剤により変性されていてもかまわない。

極性基としては、例えば、酸ハイドライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアヌ酸エステル、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エポキシ基などが挙げられる。

[0022]

The examples of polyphenylene ether copolymer are copolymer of 2,6-dimethyl phenol and 2,3,6-trimethyl phenol, or copolymer of o-cresol, or copolymer of 2,3,6-trimethyl phenol and o-cresol, etc., polyphenylene ether copolymer of mainly polyphenylene ether structure is also included.

[0023]

In addition, in polyphenylene ether polymer, unless it is contrary to the main point of the invention, it is present in conventional polyphenylene ether or can include partial structure of phenylene ether unit.

The examples of coexistence are 2-(dialkyl aminomethyl)-6-methylephenyl unit or, 2-(N-alkyl-N-phenylaminomethyl)-6-methylphenylene ether unit, etc., mentioned in JP63-12698, and JP63-301222.

In addition, small traces of compound bonded with diphenquinone are also present in principal chain of polyphenylene ether polymer.

Furthermore, it also includes modified polyphenylene ether modified by the compound having C-C double bond mentioned in kokai no. JP02-276823, JP63-108059, and JP59-59724.

As molecular weight of polyphenylene ether polymer, the preferred range of number-average molecular weight range is 1,000 - 100,000, preferably 6,000 - 60,000.

[0024]

In addition, polyphenylene ether polymer is modified by a modifier having polar group.

The examples of polar group are acid hydride, carbonyl group, acid anhydride, acid amide, carboxylic acid ester, acid azide, sulfone group, nitrile group, cyano group, isocyanate ester, amino group, hydroxy group, imide group, thiol group, oxazoline group, epoxy group, etc.

特に好ましい極性基は酸無水物とエポキシ基であり、酸無水物の中、無水マレイン酸基が好ましい。

【0025】

本発明に用いられる(D)無機充填剤としては、酸化鉄、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどの酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム等の水和金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、タルク、クレー、ベントナイト等のケイ酸塩、ホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛等のホウ酸塩、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、金属被覆ガラス繊維、セラミック繊維、ウオラストナイト、繊維状マグネシウムオキシサルフェート等の繊維状充填剤等が挙げられる。

この中でも特に、タルク、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維および繊維状マグネシウムオキシサルフェートが物性面、取り扱い性および経済性の観点から好ましい。

【0026】

また、上記の無機充填剤をカップリング剤などにより表面処理を施して使用することもできる。

カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤が挙げられる。

シラン系カップリング剤としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、エポキシシランが好ましい。

チタン系カップリング剤としては、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートが好ましい。

表面処理の方法としては、例えば、カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をサイジング剤として充填剤に塗布するサイジング処理、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、V型ブレンダーなどを用いた乾燥混合、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など挙げられ、サイジング処理、乾式混合、スプレー法が好ましい。

【0027】

Specifically, the preferred polar groups are acid anhydride and epoxy group, and among acid anhydride, maleic anhydride group is preferred.

[0025]

The inorganic fillers (D) used in the invention are oxides, such as ferric oxide, alumina, magnesium oxide, calcium oxide, etc.; metal hydrate compound, e.g., aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, basic magnesium carbonate, calcium hydroxide, etc.; carbonates, e.g., calcium carbonate, magnesium carbonate, etc.; silicates, e.g., talc, clay, bentonite, etc.; borates, e.g., barium borate, zinc borate, etc.; fibrous fillers, e.g., glass fiber, potassium titanate fiber, metal coated glass fiber, ceramic fiber, wollastonite, fibrous magnesium oxy sulfate, etc..

Amongst the all, talc, glass fiber, potassium titanate fiber, and fibrous magnesium oxysulfate are preferred from the viewpoint of physical properties, handling, and cost.

[0026]

In addition, the above-mentioned inorganic fillers can be surface treated with coupling agents.

As coupling agent, silane-coupling agent, titanium coupling agent, etc., can be used.

The examples of silane coupling agent are aminosilane, epoxy silane, e.g.,  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl trimethoxysilane, etc.

As titanium type coupling agent, isopropyl tri (N- amide ethyl, aminoethyl) titanate is preferred.

As method for surface treatment, e.g., sizing treatment where filler is coated with organic solvent of coupling agent or suspension as sizing agent, dry mixing with the help of henschel mixer, supermixer, V type blender etc., spray method, integral blend method, dry concentrate method, etc. Sizing treatment, dry mixing, and spray method are preferred most.

[0027]

本発明に用いられる組成物の(A)、(B)、(C)および(D)成分の配合量は、得られる成形品の耐衝撃性、剛性などの力学的特性および耐熱性、耐薬品性などを考慮した場合、次の関係を満たす必要がある。

(A)成分の配合量は、99~30 重量%、好ましくは 95~40 重量%、さらに好ましくは 90~50 重量%である。

配合量が 99 重量%を超えると耐衝撃性の改良が十分でなく、30 重量%未満では剛性、耐熱性、耐薬品性に劣った成形品になる。

【0028】

(B)成分の配合量は、1~70 重量%、好ましくは 5~60 重量%、さらに好ましくは 10~50 重量%である。

配合量が 1 重量%未満では耐衝撃性の改良が十分でなく、70 重量%を超えると剛性、耐熱性、耐薬品性に劣った成形品になる。

(C)成分の配合量は、(A)および(B)成分の合計 100 重量部に対して 0.1~100 重量部、好ましくは 0.1~90 重量部、さらに好ましくは 0.1~80 重量部である。

配合量が 0.1 重量部未満では耐衝撃性の改良が十分でなく、100 重量部を越えると成形性が悪くなる。

【0029】

(D)成分の配合量は、(A)および(B)成分の合計 100 重量部に対して 1~350 重量部、好ましくは 5~300 重量部、さらに好ましくは 5~250 重量部である。

配合量が 1 重量部未満では剛性改良の効果が少なく、350 重量部を越えると成形性が悪くなる。

本発明に用いられる組成物は、(A)、(B)、(C)および(D)成分を熔融混練して得ることができる。

熔融混練は、単軸押出機、二軸押出機等の公知の熔融混練装置を用いることができるが、好ましくはベント付き二軸押出機である。

各成分を熔融混練するときの熔融混練温度は、通常 270~370 deg C の範囲、好ましくは 280~330 deg C の範囲に設定される。

熔融混練温度が 270 deg C より低いと、原料の熔融が不十分となるため均一な組成物を得

The amount of components (A), (B), (C), and (D) should satisfy the following relationship from the viewpoint of mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, chemical resistance, etc..

The amount of component (A) is 99 to 30% by weight, preferably 95 to 40% by weight, and most preferred 90 to 50% by weight.

If the amount exceeds by 99% by weight, the results of impact resistance are unsatisfactory. If it is less than 30% by weight, the molded article has low rigidity, heat resistance, and chemical resistance.

[0028]

The amount of component (B) is 1 to 70% by weight, preferably 5 to 60% by weight, and most preferred 10 to 50% by weight.

If the amount is less than 1% by weight, the results of impact resistance are unsatisfactory. If it exceeds by 70% by weight, the molded article has low rigidity, heat resistance, and chemical resistance.

The amount of component (C) is 0.1 to 100 parts by weight, preferably 0.1 to 90 parts by weight, and most preferred 0.1 to 80 parts by weight with respect to total 100 parts by weight of components (A) and (B).

If the amount is less than 0.1 parts by weight, the results of impact resistance are unsatisfactory. If it exceeds 100 parts by weight, the moldability is affected.

[0029]

The amount of component (D) is 1 to 350 parts by weight, preferably 5 to 300 parts by weight, and most preferred 5 to 250 parts by weight with respect to total 100 parts by weight of components (A) and (B).

If the amount is less than 1 part by weight, the results of rigidity are unsatisfactory. If it exceeds 350 parts by weight, the moldability is affected.

The composition used in the invention is obtained by melting and kneading components (A), (B), (C), and (D).

The melting and kneading can be performed by fusion kneader, such as monoaxial extruder, biaxial extruder, etc.. But, biaxial extruder with vent is preferred.

The fusion and kneading temperature is, generally, 270 to 370°C, preferably 280 to 330°C.

If the fusion and kneading temperature is lower than 270°C, the uniform composition cannot be obtained because of

の溶融が不十分となるため均一な組成物を得ることができない。

溶融混練温度が 370 deg C より高いと、原料の分解が発生するため好ましくない。

【0030】

本発明の成形方法により得られる樹脂成形品は、上述の組成物を 270~370 deg C の範囲、好ましくは 280~330 deg C の範囲に加熱溶融し、20~150 deg C の、好ましくは 30~145 deg C、さらに好ましくは 40~140 deg C の金型温度で、型キャビティを形成する型壁面に 20 deg C における熱伝導率が 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg C 以下である断熱材料が被覆された金型を用いて成形することによって得られる。

加熱溶融温度が 270 deg C より低いと、組成物の溶融が不十分となるため均一な物性の成形品を得ることができない。

加熱溶融温度が 370 deg C より高いと、組成物の分解が発生するため好ましくない。

金型温度が 150 deg C を越えると、シンジオタクティックスチレン系樹脂の結晶化を十分進行させることができるが、冷却時間が長くせねばならなかったり、成形品の離型性が悪くなったりする。

金型温度が 20 deg C 未満では、もはやシンジオタクティックスチレン系樹脂を結晶化させることはできない。

また、成形の手法としては成形すべき成形品に応じて、適宜選択すればよいが、従来のアタクティックスチレン系樹脂の成形に採用されている熱成形法等の種々の成形法、具体的には射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、真空成形、注入成形、注型成形等の手法によればよいが、この中でも射出成形、ブロー成形、プレス成形が特に好ましい。

【0031】

本発明で使用する断熱材料の熱伝導率は 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg C 以下、好ましくは 0.005 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg C 以下である。

熱伝導率が 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg C より大きいと、シンジオタクティックスチレン系樹脂の結晶化を十分進めるためには金型温度を 150 deg C 以上にすることがあるので、成形サイクルが長くなり、また成形品の離型性が悪くなる。

the uniform composition cannot be obtained because of insufficient mixing of material.

If the fusion and kneading temperature is higher than 370°C, the decomposition of material is observed, and hence not desirable.

[0030]

The molded articles are obtained by heating and mixing at 270 to 370°C, preferably 280 to 330°C, tool temperature 20 to 150°C, 30 to 145°C, most preferred 40 to 140°C, and is molded using metal mold coated with insulating material having thermal conductivity less than 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg where cavity is formed by wall surface at 20°C.

If thermal fusion temperature is lower than 270°C, the molded article with uniform properties cannot be obtained because of insufficient mixing of composition.

If thermal fusion temperature is higher than 370°C, the decomposition of composition is observed, and hence undesirable.

If tool temperature exceeds by 150°C, the crystallization of syndiotactic styrene resin would proceed satisfactorily, but either cooling would increase or molding properties of molded article would be affected.

If tool temperature is less than 20°C, syndiotactic styrene resin cannot be crystallized.

In addition, as a method for molding, various molding methods adopted to mold conventional atactic styrene resin, such as injection molding, blow molding, compression molding, extrusion molding, vacuum molding, cast molding, etc. can be used. But, amongst the all, injection molding, blow molding, and compression molding is preferred.

[0031]

The thermal conductivity of insulating material used in the invention is less than 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg, preferably less than 0.005 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg.

When thermal conductivity is higher than 0.01 cal/cm<sup>2</sup>·sec<sup>2</sup>·deg, the tool temperature should be at least 150°C for satisfactory crystallization of syndiotactic styrene resin. Because of this, the molding cycle becomes long, in addition mold release property of molded article are affected.



くなる。

しかるに、本発明で使用される断熱材料として好適なものは、樹脂およびセラミックが挙げられる。

特に、樹脂は熱伝導率が  $0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg C}$  以下で断熱効果が大きいので好ましい。

さらに、樹脂の中でもポリイミドが熱伝導度と耐久性の面から特に好ましい。

セラミックの熱伝導率は樹脂よりやや大きい。ため樹脂と同様な断熱効果を発現させるには被覆層を幾分厚めにしなければならない。

【0032】

さらに、本発明における金型を被覆する断熱材料は、上記の要件の他に、耐熱性に優れること、冷熱サイクルに強いこと、耐摩耗性に優れること、金型本体への被覆が良好にできること、金型本体との密着性が良いこと、表面研磨ができることなどの性質が付与されることが望ましい。

また、断熱材料の被覆厚みに関しては、実質的に金型最表層にあって薄層であることが、冷却時間の増大を抑えることができ好ましい。

結晶化を十分に進めることができ、さらに成形効率を損なわないための好ましい断熱材料の被覆厚みは、用いる断熱材料の熱伝導率、成形時の熔融温度、金型温度などの成形条件によって変化するので、これらの条件と成形サイクルを考慮して決定するのがよい。

【0033】

断熱材料としてポリイミドを使用することは、射出成形、ブロー成形などで用いられる複雑な形状の金型表面を被覆する場合に特に好都合である。

本発明で使用する断熱材料は、繰り返し多数回の成形に耐えるように金型表面に強固に密着していることが好ましい、そのためには金型に十分密着する耐久性の良い皮膜で金型面をコートすることが望ましい。

複雑な金型表面をポリイミドで被覆し、かつ強固に密着させるには、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を N-メチルピロリドンなどの溶媒に溶かし金型表面に塗布し、ついで加熱してポリイミドを形成させる方法がよい。好ましい。

Therefore, resin and ceramic are suitable to use as insulating material.

Specifically, resin with thermal conductivity less than  $0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$  is preferred because of more thermal insulating effects.

Furthermore, polyimide resin is preferred from the viewpoint of thermal conductivity and durability.

Since the thermal conductivity of ceramic is little larger than resin, the coating layer should be made little thicker in order to have similar thermal insulating effects as resin.

[0032]

Furthermore, the metal mold coated with insulating material in this invention, other than above-mentioned requisite, the insulating material should have outstanding heat resistance, strong cooling and heating cycle, outstanding abrasion resistance, can be coated to metal mold main body, stick to metal main body, surface polishing, etc.

Regarding the coating thickness of insulating material, it is a thin layer, and controls the increase in cooling time.

The coating thickness of the insulating material changes with the thermal conductivity of the insulating material, fusion temperature during molding, tool temperature, etc. in order to have satisfactory crystallization, and unaffected molding efficiency. Therefore, it is better to determine after considering above-mentioned conditions and molding cycle.

[0033]

It is advantageous to use polyamide as insulating material while coating the metal surface of complex shapes using injection molding, blow molding, etc..

The insulating material is firmly fixed on the mold surface in order to sustain the multiple formations. Therefore, it is desirable to coat the mold surface with durable film.

The complex mold surface is coated with polyimide, and in order to fix it firmly, polyamic acid which is a precursor of polyimide is melted in solvent, e.g., N-methyl pyrrolidone, and coated on the metal surface. Subsequently, it is heated and the method of polyimide formation is preferred.

ポリイミド前駆体のポリマーはカルボキシル基などの極性基のため、金型との密着性が良く、金型表面上でポリイミドを反応形成させることにより金型表面に密着したポリイミド薄層が得られる。

## 【0034】

また、加熱可塑化された樹脂あるいは樹脂組成物を金型内に供給して、加圧冷却して成形体を得る行程では、各成形ごとに金型表面では 100 deg C にも達する温度差の加熱と冷却が繰り返される。

一般に断熱材料と金属の熱膨張係数は大きく異なるので、金属と断熱材料との界面に激しい応力が発生することになる。

この応力に数万回にわたって耐え得る断熱材料として、破断強度、破断伸びが共に大きく、かつ金属との密着力が大きいことが要求されるが、ポリイミドはこれらの要求を満たし好都合である。

中でも、フッ素などの金属との密着性を阻害する物質を含まない強靱な直鎖型の高分子量ポリイミドが最も好ましい。

## 【0035】

また、耐熱性を得るために、ポリイミドのガラス転移温度(Tg)は高い方が好ましい。

直鎖型ポリイミドの Tg は構成成分によって異なるが、Tg が 200 deg C 以上が好ましく、さらに好ましくは 230 deg C 以上であり、最も好ましくは 270 deg C 以上である。

ポリイミドの熱伝導率は小さいほど好ましいが、熱伝導率が 0.002cal/cm<sup>2</sup>・sec<sup>2</sup>・deg C 以下のものが特に好ましく使用できる。

## 【0036】

ポリイミド層の厚みは、0.01~2mm の範囲で適度を選択される。

0.01mm 未満の厚みでは、結晶化が十分進んだ成形品を得るためには金型温度を高くせねばならず成形効率が落ちる。

逆に金型温度を低くすると成形効率は上がるが結晶化が十分進んだ成形品を得ることができない。

2mm を越えると、冷却効果が低下し、成形効率が低下する。

The polymer of polyimide precursor sticks firmly on the metal surface to the polar group, e.g. carboxyl group. A thin layer of polyimide is obtained on the metal surface after the reaction of polyimide on the metal surface.

## [0034]

In addition, after carrying out thermal plasticization of the resin or resin composition, it is supplied to a metal mold, and in the process of obtaining molded article after pressurization cooling, the process of cooling and heating to achieve the temperature difference of 100°C is repeated in each formation.

Since the heat expansion coefficients of insulating material and metal generally differs, intense stress will occur in the interface of metal and insulating material.

Since insulating material bears lots of stress, it requires strong break strength, elongation after break, and strong adhesion power with metal. Therefore, it is advantageous to use polyimide as it meets all the requirements.

Strong straight chain type high molecular weight polyimide that does not include the substance that inhibits the adhesion with metal, e.g., fluorine, is preferred most.

## [0035]

In addition, in order to obtain heat resistance, higher glass transition temperature (Tg) is preferred.

Tg of linear polyimide differs with structural components. Generally, it is atleast 200°C, preferably atleast 230°C, and most preferred 270°C.

The low thermal conductivity of polyimide is preferred, specifically thermal conductivity less than or 0.0002cal/cm<sup>2</sup>\*sec<sup>2</sup> is preferred.

## [0036]

The thickness of polyimide layer is selected in the range of 0.01 - 2 mm.

If the thickness is less than 0.01 mm, the molding efficiency falls down with the increase in molding temperature for satisfactory crystallized molded article.

On the other hand, when the mold temperature is made low, molding efficiency rises, but satisfactory crystallized molded articles cannot be obtained.

When it exceeds 2 mm, cooling effect as well as molding efficiency decreases.

率が低下する。

さらに、成形手法によっても好ましいポリイミド層の厚みは異なる。

成形手法が射出成形の場合では、0.01~0.5mmの厚みが好ましく、さらに好ましくは0.03~0.2mmの厚みである。

成形手法がブロー成形あるいはプレス成形の場合では、0.1~1mmの厚みが好ましい。

なお、「ポリイミドの厚み」は、その最大厚みを意味する。

【0037】

さらに、本発明に使用される直鎖型高分子量ポリイミドの強度および伸度は大きいことが好ましく、特に破断伸度が大きいことが耐冷熱サイクルには好都合であり、その必要破断伸度は10%以上、好ましくは20%以上である。

破断伸度の測定はASTM D638に準じて行う。

本発明に使用できる高分子量ポリイミドの好適な例として、カプトン(商標名、東レ(株)製、Tg=428 deg C)、ノバックス(商標名、三菱化学(株)製、Tg=399 deg C)、ユーピレックス R(商標名、宇部興産(株)製、Tg=303 deg C)、ユーピレックス S(商標名、宇部興産(株)製、Tg=359 deg C)、Larc TPI(商標名、三井東圧化学(株)製、Tg=256 deg C)などが挙げられる。

【0038】

本発明の成形方法に用いられる樹脂組成物には、成形品の耐熱性、耐薬品性および表面外観を損なわない範囲において、他の成分、例えば(B)成分以外のエラストマー、(C)成分以外の熱可塑性樹脂、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、核剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、染料、難燃剤、難燃助剤等を添加することができる。

その添加量は、ポリスチレン系樹脂組成物100重量部に対して0.01~100重量部が好ましい。

【0039】

上記の(B)成分以外の、本発明の成形方法に用いることのできるエラストマーの例としては、オレフィン系エラストマー、天然ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリブタジエン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポリエーテル・エ

efficiency decreases.

Furthermore, the thickness of preferred polyimide differs with the molding process.

In case of injection molding, preferred thickness is 0.01 - 0.5 mm, and most preferred is 0.03~0.2 mm.

In case of blow molding or compression molding, 0.1 - 1 mm thickness is preferred.

Furthermore, "thickness of polyimide " means maximum thickness.

[0037]

Furthermore, intensity and elongation of linear high molecular weight polyimide is preferred to be more. Specifically, large elongation at break is advantageous for cooling and heating cycle. The required elongation at break is atleast 10%, preferably atleast 20%.

The elongation at break is measured in accordance with ASTM D638.

The suitable examples of high molecular weight polyimide used in the invention are Kapton (tradename, Toray Industries Inc.), Tg=428<sup>0</sup>C), Novarax (tradename, Mitsubishi Chemical Corporation), Tg=399<sup>0</sup>C), Ubilex R (tradename, Ube Industries Ltd.), Tg=303<sup>0</sup>C), Ubilex S (tradename, Ube Industries Ltd., Tg=359<sup>0</sup>C), Larc TPI (tradename, Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Tg=256<sup>0</sup>C), etc.

[0038]

The other components other than component (B) elastomer and component (C), e.g. thermoplastic resin, plasticizer, heat stabilizer, antioxidant, antiweathering agent, nucleating agent, lubricant, antistatic agent, pigment, dye, fire retardant, flame retardant auxiliary agent etc. can be added to the resin composition during molding in the range that does not affect the heat resistance, chemical resistance, and appearance of the molded article.

The preferred amount is 0.01 to 100 parts by weight with respect to 100 parts by weight of polystyrene resin composition.

[0039]

The examples of elastomer other than component (B) that can be used during molding are olefin elastomer, natural rubber, polyamide elastomer, polybutadiene, polysulfide rubber, thiokol rubber, acrylic rubber, urethane rubber, silicone rubber, epichlorohydrin rubber, polyether-ester rubber, polyester-ester rubber, etc.

ステルゴム、ポリエステル・エステルゴムなどが挙げられる。

【0040】

上記オレフィン系エラストマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン相互の共重合体、あるいはこれらと非共役ジエンとの共重合体、あるいは1-ヘキセン等の高級 $\alpha$ -オレフィンの単重合体であって、エラストマー状の重合体であり、100 deg C で測定したムーニー粘度 $ML_{1+4}$ が、通常1~200、好ましくは5~150、さらに好ましくは10~100の範囲のものである。

これらオレフィン系エラストマーの中ではエチレン系エラストマーが品質および安定性の点で好ましい。

具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム(EPDM)、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴム等がある。

上記非共役ジエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等を挙げることができる。

【0041】

また、これらのエラストマーは極性を有する変性剤により変性されていてもかまわない。

極性基としては、例えば、酸ハイドライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアネートエステル、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エポキシ基などが挙げられる。

特に好ましい極性基は酸無水物とエポキシ基であり、酸無水物は特に無水マレイン酸基が好ましい。

【0042】

[0040]

The examples of above-mentioned olefin elastomer are  $\alpha$ -olefin copolymer, e.g., ethylene, propylene, 1-butene, 1-hexene, or copolymer of non-conjugate diene and olefin, or higher $\alpha$ -olefin homopolymer, e.g., 1-hexane. The form of elastomer is polymer. Mooney viscosity  $ML_{1+4}$  measured at 100°C, usually 1 - 200, preferably 5~150, and most preferred 10 to 100.

Ethylene elastomer is preferred among olefin elastomer from the viewpoint of quality and stability.

Concretely, ethylene-propylene copolymer rubber (EPM), ethylene-1-butene copolymer rubber, ethylene-propylene-1-butene copolymer rubber, ethylene-propylene-unconjugated diene copolymer rubber (EPDM), ethylene-1-butene-unconjugated diene copolymer rubber, ethylene-propylene-1-butene-unconjugated diene copolymer rubber etc.

The concrete examples of non-conjugated diene are dicyclopentadiene, 1,4-hexadiene, cyclooctadiene, dicyclopentadiene, methylene norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 7-methyl-1,6-octadiene etc.

[0041]

In addition, elastomer resin can be modified by a modifier having polar group.

The examples of polar group are acid hydride, carbonyl group, acid anhydride, acid amide, carboxylic acid ester, acid azide, sulfone group, nitrile group, cyano group, isocyanate ester, amino group, hydroxy group, imide group, thiol group, oxazoline group, epoxy group, etc.

Specifically, the preferred polar groups are acid anhydride and epoxy group, and among acid anhydride, maleic anhydride group is preferred.

[0042]

(C)成分以外の熱可塑性樹脂としては、成形品の用途などにより様々なものが選定され、特に制限はない。

例えばアタクティック構造のポリスチレン、アイソタクティック構造のポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのスチレン系重合体をはじめ、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリエーテル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシメチレンなどの縮合系重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、あるいはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどの含ハロゲンビニル化合物などが挙げられる。

【0043】

また、これらの熱可塑性樹脂は極性を有する変性剤により変性されていてもかまわない。

極性基としては、例えば、酸ハイドライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアナ酸エステル、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エポキシ基などが挙げられる。

特に好ましい極性基は酸無水物とエポキシ基であり、酸無水物は特に無水マレイン酸基が好ましい。

【0044】

アタクティックな立体構造を有するスチレン系重合体(以下アタクティックスチレン系樹脂と称す)は、ゴム状重合体の存在下あるいは不存在下で、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合などの重合方法によって得られる。

アタクティックスチレン系樹脂は、先述の一般式(I)で表される1種類以上の芳香族ビニル化合物からなる重合体、あるいは1種類以上の芳香族ビニル化合物と共重合可能な1種類以上の他のビニル単量体の共重合体、これらの重合体の水素化重合体、およびこれらの混合物である。

The thermoplastic resins other than component (C) are selected according to the usage of the molded article, but it is not restricted.

In addition to styrene polymer, e.g., atactic polystyrene, isotactic polystyrene, AS resin, ABS resin, etc., polyester, such as polyethylene terephthalate; polyether, e.g., polycarbonate, polysulfone, polyether sulfone, etc.; condensed polymer of polyamide, polyphenylene sulfide, polyoxymethylene, etc.; acrylic polymer of polyacrylic acid, polyacrylate ester, polymethylmethacrylate, etc.; polyolefin, e.g., polyethylene, polypropylene, polybutene, poly-4-methylpentene-1, ethylene-propylene copolymer, etc.; halogenated vinyl compound, e.g., polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, etc..

[0043]

In addition, the thermoplastic resin can be modified by a modifier having polar group.

The examples of polar group are acid hydride, carbonyl group, acid anhydride, acid amide, carboxylic acid ester, acid azide, sulfone group, nitrile group, cyano group, isocyanate ester, amino group, hydroxy group, imide group, thiol group, oxazoline group, epoxy group, etc.

Specifically, the preferred polar groups are acid anhydride and epoxy group, and among acid anhydride, maleic anhydride group is preferred.

[0044]

Styrene polymer (hereinafter, abbreviated to atactic styrene resin) possessing atactic three-dimensional structure is obtained by solution polymerization, bulk polymerization, suspension polymerization, bulk-suspension polymerization or other polymerization method in the presence or absence of rubber polymer.

Atactic styrenic resin is a polymer comprising at least one kind of aromatic vinyl compound represented by the general formula (I), or copolymer of other vinyl monomer and at least one kind of aromatic vinyl compound, or their hydrogenated polymer, and their mixture.

【0045】

ここで使用される好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン等があり、これらは 1 種または 2 種以上で使用される。

これらのうちさらに好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-フルオロスチレンである。

【0046】

共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-ブromoフェニル)マレイミド等のマレイミド系化合物等がある。

【0047】

また、ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン等のジエン系ゴム、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-ポリエン共重合体、ポリアクリル酸エステル等の非ジエン系ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロッ

[0045]

Aromatic vinyl compounds used in the invention are styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, methylstyrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, tertiary butyl styrene, phenyl styrene, vinyl styrene, chlorostyrene, bromostyrene, fluorostyrene, chloromethyl styrene, methoxy styrene, ethoxy styrene etc. These can be used independently or in combination.

The preferred aromatic vinyl compound are styrene, p-methylstyrene, m-methylstyrene, p- tertiary butyl styrene, p-chlorostyrene, m-chlorostyrene, and p- fluorostyrene.

[0046]

The other vinyl monomer that can be copolymerized are vinyl cyanide compound, e.g., acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.; alkyl acrylate ester, e.g., methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, butyl acrylate, amyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, 2- ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, octadecyl acrylate, phenyl acrylate, benzyl acrylate, etc.; alkyl methacrylate ester, e.g. methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, dodecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, phenyl methacrylate, benzyl methacrylate, etc.; maleimide compound, e.g., maleimide, N- methyl maleimide, N- ethyl maleimide, N- butyl maleimide, N- lauryl maleimide, N- cyclohexyl maleimide, N- phenyl maleimide, N- (p- bromophenyl)maleimide, etc.

[0047]

Diene rubber, such as polybutadiene, styrene-butadiene copolymer, acrylonitrile-butadiene copolymer, polyisoprene, etc.; non diene rubber, e.g., ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer, ethylene- $\alpha$ -olefin-polyene copolymer, polyacrylate ester, etc.; styrene-butadiene block copolymer, hydrogenated styrene-butadiene block copolymer, ethylene-propylene elastomer, styrene graft ethylene-propylene elastomer, ethylene ionomer resin, hydrogenated styrene-isoprene block

ク共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0048】

このアタクティックポリスチレンは、その分子量については特に制限はないが、一般に、重量平均分子量が 10,000 以上、好ましくは 50,000 以上である。

ここで、重量平均分子量が 10,000 未満のものでは、得られる成形品の熱的性質、機械的性質が低下し好ましくない。

さらに、分子量分布についても広狭の制限はなく、様々のものを充当することができる。

【0049】

【発明の実施の態様】

本発明の実施例および比較例で用いられる金型は以下のものを使用した。

金型 I: 鋼材(S55C)で作られ、100mm×100mm の正方形、厚さ 2mm の平板状キャビティを有する金型の型表面に、電気分解によって 0.02mm 厚みに鏡面状硬質クロムメッキを施し、射出成型用金型 I とした。

【0050】

金型 II: 金型 I の表面を十分脱脂し、直鎖状ポリイミド前駆体、ポリイミドワニス「トレニス#3000」(商標名、東レ(株)製、硬化後の Tg=300 deg C、熱伝導率 0.0005 cal/cm<sup>2</sup>·sec·deg C、破断伸度 60%)を塗布し、120 deg C、210 deg C、290 deg C の順に加熱硬化させる。

この塗布、加熱硬化を 3 回繰り返してポリイミド層を形成する。

ついで、バフにダイヤモンドペーストをつけて電動グラインダーで研磨を行い、0.05mm 厚みの鏡面状直鎖型ポリイミド被覆層を形成し射出成型用金型 II とした。

【0051】

なお、型キャビティの表面温度を表面温度計(モデル HL-200、熱伝対モデル C112、安立計器(株)製)で測定し、これを金型温度とした。

本発明の実施例および比較例で用いたを試験方法以下に説明する。

copolymer etc. are used as rubber polymer.

[0048]

The molecular weight of atactic polystyrene is not limited, generally, weight average molecular weight is atleast 10,000, preferably atleast 50,000.

If weight average molecular weight is less than 10,000, the thermal and mechanical properties of molded article are affected.

Furthermore, there is no restriction regarding molecular weight distribution, it is possible to appropriate various ones.

[0049]

[Embodiment(s)]

The following mold was used mold for embodiments and comparative examples.

Mold I: It is made by steel material (S55C), in mold surface having flat shape cavity of thickness 2 mm, square shaped 100 mm X 100 mm, mirror surface hard chrome plating of thickness 0.02 was carried out by electrolysis, and mold I for injection molding was obtained.

[0050]

Mold II: The surface of mold I was completely degreased, and linear polyimide precursor, polyimide varnish "Toraynece#3000" (tradename, Toray Industries Inc., Tg=300<sup>0</sup>C, thermal conductivity 0.0005 cal/cm<sup>2</sup>\*sec\*deg C, elongation at break 60% ) was coated, and thermosetting was carried out in order of 120<sup>0</sup>C, 210<sup>0</sup>C, and 290<sup>0</sup>C.

This coating, thermosetting was repeated thrice and polyimide layer was formed.

Next, grinding was done after attaching diamond paste to buff, 0.05 mm thick mirror surface linear polyimide coating layer was formed and metal mold II for injection molding was obtained.

[0051]

Furthermore, surface temperature of cavity was measured by surface temperature meter (model HL-200, thermocouple model C112, Adachi meter Ltd.), and was designated as mold temperature.

Hereinafter, the test carried out during embodiment and comparative example are explained.

(1)アイゾット衝撃強度(Iz)は、ASTM D256 に準拠し、ノッチ付きで測定した。

(単位は、Kg・cm/cm)

(2)曲げ強度(FS)は、ASTM D790 に準拠し、測定した。

(単位は、Kg/cm<sup>2</sup>)

(3)耐熱性は、試験片を、5mm×5mm×2mm の大きさに切り出し、JIS K7196 に準拠して、軟化温度を測定した。

(4)耐薬品性は、試験片を 23 deg C のメチルエチルケトンに 24 時間浸漬放置した後、試験片の外観変化を以下の基準に従って目視判断した。

【0052】

◎ :変化無し。

○ :若干の変化が見られるが、使用可能。

×:変化が激しい、あるいは完全に溶解し、使用不可。

(5)表面外観は、試験片の光沢度を、JIS K7105 に準拠して測定した。

なお、反射角度は 60 度である。

本発明の実施例および比較例で用いた(A)シンジオタクティックポリスチレン、(B)分子鎖の全部あるいは一部が(A)成分の非晶相部分に相溶するセグメントからなるエラストマー、(C)ポリフェニレンエーテル系重合体および(D)無機充填剤は、次に挙げるものを用いた。

(A)シンジオタクティックスチレン系樹脂

A-1:1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、130 deg C でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定した重量平均分子量が 310,000、重量平均分子量/数平均分子量が 2.6、<sup>13</sup>C-NMR の分析によるラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーが 97%である。

(B)B-1:スチレン系エラストマーは、スチレン-水素化ブタジエンブロック共重合体(商品名 タフテック H1052 旭化成工業(株)製)

B-2:無水マレイン酸変性スチレン-水素化ブタジエンブロック共重合体(商品名 タフテック M1913 旭化成工業(株)製)

(C)C-1:ポリフェニレンエーテルは、米国特許 4,788,277 号明細 に記載されている方法に

(1) Izode impact strength (Iz ) measured in accordance with ASTM D256, measured with notch.

(Unit, Kg \* cm/cm )

(2) Flexural strength (FS ) measured in accordance with ASTM D790.

(Unit, Kg/cm<sup>2</sup>)

(3) Heat resistance, The test sample of size 5 mm X 5 mm X 2 mm was cut, measured in accordance with JIS K7196, and softening temperature was measured.

(4) Chemical resistance, After immersing test piece in methylethyl ketone for 24 hours at 23°C, visual observation was made based on the change in external appearance of test piece.

[0052]

◎ :no change.

○ : changes are visible, but usable.

X: Sharp changes, or melted completely, impossible to use.

(5) Surface appearance, the gloss of test piece was measured in accordance with JIS K7105.

Furthermore, reflection angle is 60 degrees.

The compound used as (A) Syndiotactic polystyrene, (B) elastomer comprising segment where molecular chain is partially or fully soluble in amorphous part of component (A), (C) polyphenylene ether polymer, and (D) inorganic filler in embodiments and comparative examples are listed below.

(A ) syndiotactic styrene resin

A-1: dissolved in 1,2, 4- trichlorobenzene solvent, weight average molecular weight was 310,000, weight average molecular weight/number-average molecular weight was 2.6 measured by gel permeation chromatography at 130°C, and syndiotacticity with racemic pentad was 97% by <sup>13</sup>C-NMR analysis.

(B) B-1: Styrene elastomer is styrene-hydrogenated butadiene block copolymer (tradename Tuftec H1052 Asahi Chemical Industry Co. Ltd.)

B-2: maleic anhydride-modified styrene-hydrogenated butadiene block copolymer (tradename Tuftec M1913 Asahi Chemical Industry Co. Ltd.)

(C) C-1: polyphenylene ether is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether having  $\eta$  (sp/c)=0.42



従い、ジブチルアミンの存在下に 2,6-キシレノールを酸化カップリング重合した、 $\eta$  (sp/c)=0.42 であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

C-2:C-1 を無水マレイン酸で変性した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル

(D)無機充填剤

D-1:タルク(平均粒径 2.1 $\mu$  m)

【0053】

【実施例 1】

表 1 に示す所定量にて(A)、(B)および(C)成分をドライブレンドして調整した。

これを、ペント付き同方向回転二軸押出機(内径 40mm、L/D=46)を使用して、バレル設定温度 300 deg C で熔融混練しペレットを作成した。

なお、熔融混練の際、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリストールジホスファイトを 0.1 重量部およびテトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)〕を 0.1 重量部添加した。

得られたペレットを、金型 II を用い、成形温度 300 deg C、金型温度 80 deg C、冷却時間 30sec で射出成形し、アイゾット衝撃強度および曲げ弾性率測定用の 127mm×12.7mm×3.2mm の試験片およびその他の物性測定用の 100mm×100mm×2mm の試験片を得た。

【0054】

【実施例 2~8】組成を表 1 に示すようにする以外は、実施例 1 と同様である。

【0055】

【比較例 1】

金型 I を用いる以外は、実施例 1 と同様である。

【0056】

【比較例 2】

金型 I を用い、金型温度を 170 deg C、冷却時間を 120sec にする以外は、実施例 1 と同様である。

【0057】

was obtained by oxidative coupling polymerization of 2,6-xylenol by the method mentioned in US patent no. 4,788,277.

C-2: maleic anhydride-modified polyphenylene ether obtained by modifying C-1 by maleic anhydride.

(D) inorganic filler

D-1: talc (average particle size 2.1 $\mu$  m)

[0053]

[Embodiment 1]

Components (A), (B), and (C) was dry blend ed as per the amount shown in table 1.

It was melted and kneaded using vent equipped corotating twin screw extruder (internal diameter 40 mm, L/D=46), barrel set temperature 300<sup>0</sup>C, and pellets were made.

Furthermore, during melting and kneading, 0.1 parts by weight (2,6 -di-*t*-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritol di phosphite and 0.1 parts by weight tetrakis{ methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )} was added as antioxidant.

The obtained pellets were injection molded using metal mold II at mold temperature 300<sup>0</sup>C, tool temperature 80<sup>0</sup>C, cooling time 30 sec, and test sample of 127 mm X 12.7 mm X 3.2 mm for Izode impact strength and flexural modulus measurement and test piece of 100 mm X 100 mm X 2 mm for other property measurement was obtained.

[0054]

[Embodiment 2 to 8] Same as embodiment 1, except the composition as shown in table 1.

[0055]

[Comparative Example 1]

Same as embodiment 1, except using mold I.

[0056]

[Comparative Example 2]

Making use of mold I, mold temperature 170 <sup>0</sup>C, cooling time 120sec, same as embodiment 1.

[0057]

## 【比較例 3】

金型 I を用いる以外は、実施例 3 と同様である。

【0058】

## 【比較例 4】

金型 I を使い、金型温度を 170 deg C、冷却時間を 120sec にする以外は、実施例 3 と同様である。

【0059】

## 【比較例 5】

金型 I を用いる以外は、実施例 5 と同様である。

【0060】

## 【比較例 6】

金型 I を使い、金型温度を 170 deg C、冷却時間を 120sec にする以外は、実施例 5 と同様である。

【0061】

## 【比較例 7】

金型 I を用いる以外は、実施例 7 と同様である。

【0062】

## 【比較例 8】

金型 I を使い、金型温度を 170 deg C、冷却時間を 120sec にする以外は、実施例 7 と同様である。

【0063】

【比較例 9~10】組成を第 2 表に示すようにする以外は、実施例 1 と同様である。

【0064】

## 【表 1】

## [Comparative Example 3]

Same as embodiment 3, other than using mold I.

[0058]

## [Comparative Example 4]

Making use of mold I, mold temperature 170 °C, cooling time 120sec, same as embodiment 3.

[0059]

## [Comparative Example 5]

Other than using mold I, same as embodiment 5.

[0060]

## [Comparative Example 6]

Making use of mold I, mold temperature 170 °C, cooling time 120sec, same as embodiment 5.

[0061]

## [Comparative Example 7]

Other than using mold I, same as embodiment 7.

[0062]

## [Comparative Example 8]

Making use of mold I, mold temperature 170 °C, cooling time 120sec, same as embodiment 7.

[0063]

{ Comparative Example 9~10 } Other than composition shown in table 2, same as embodiment 1.

[0064]

## [Table 1]

Embodiment	1	2	3	4	5	6	7	8
------------	---	---	---	---	---	---	---	---

Composition (parts by weight)	A-1	80	80	80	80	90	90	80	80
	B-1	20	20	18.4	20	10	10	20	18.4
	B-2			1.6					1.6
	C-1	27	80	2					3
	C-2				27	7	0.5	3	
	D-1					63	40	30	30
Mold Type		II	II	II	II	II	II	II	II
Tool temperature °C		80	80	80	80	80	80	80	80
Cooling time sec		30	30	30	30	30	30	30	30
Iz		16	13	14	14	7.5	10	12	13
FS		940	1100	1150	930	1980	1700	1510	1550
Heat resistance °C		220	215	218	211	260	255	253	250
Chemical resistance		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Glossiness %		95	93	94	95	88	90	91	92

【0065】

[0065]

【表 2】

[Table 2]

Embodiment		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composition (parts by weight)	A-1	80	80	80	80	90	90	80	80	80	20
	B-1	20	20	18.4	18.4	10	10	20	20	20	80
	B-2			1.6	1.6						
	C-1	27	27	2	2					120	100
	C-2					7	7	3	3		
	D-1					63	63	30	30		
Mold Type		I	I	I	I	I	I	I	I	II	II
Tool temperature °C		80	170	80	170	80	170	80	170	80	80
Cooling time sec		30	120	30	120	30	120	30	120	30	30
Iz		16	16	15	14	8.0	8.3	12	11	10	18
FS		950	960	1130	1170	2020	1980	1450	1520	1010	750
Heat resistance °C		130	210	135	213	255	258	249	244	211	175
Chemical resistance		X	O	X	O	X	O	X	O	O	X
Glossiness %		93	(*)	94	(*)	80	82	78	83	75	85

(\*)Impossible to measure glossiness because of deformation of molded article during demold.

【0066】

## 【発明の効果】

本発明の成形方法によれば、耐衝撃性、剛性などの力学的特性の優れたシンジオタクティックポリスチレン系樹脂組成物を成形する時に、従来の成形方法に比較して成形の効率を落とさずに、効率良く、耐熱性、耐薬品性および表面外観に優れた樹脂成形品を得ることができる。

[0066]

## [Result of the Invention]

According to the molding method of the invention, molded articles excelling in heat resistance, chemical resistance, and appearance can be obtained without affecting molding efficiency as compared to conventional method by molding syndiotactic polystyrene resin composition superior in mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, etc.